Corso:Meccanica Quantistica/Teoria delle perturbazioni/Teoria delle perturbazioni al secondo ordine

Passiamo adesso al secondo ordine della teoria delle perturbazioni. Poste le ipotesi già considerate al primo ordine, adesso avremo un'hamiltoniana del tipo $H_0 + \delta_1 H + \delta_2 H$, con $\delta_1 H \sim o(\epsilon), \delta_2 H \sim o(\epsilon^2)$. Allo stesso modo quindi avremo una correzione ai livelli energetici e ai rispettivi stati associati che arriva al secondo ordine in $+\ \epsilon$. Come prima, riscriviamo l'equazione alle autofunzioni con le correzioni, stavolta continuando al secondo ordine e fermandoci a questo; avremo:

$$(H_0 + \delta_1 H + \delta_2 H)(\boldsymbol{\Psi}_a + \delta_1 \boldsymbol{\Psi}_a + \delta_2 \boldsymbol{\Psi}_a) = (E_a + \delta_1 E_a + \delta_2 E_a)(\boldsymbol{\Psi}_a + \delta_1 \boldsymbol{\Psi}_a + \delta_2 \boldsymbol{\Psi}_a)$$
$$H_0 \delta_2 \boldsymbol{\Psi}_a + \delta_1 H \delta_1 \boldsymbol{\Psi}_a + \delta_2 H \boldsymbol{\Psi}_a = E_a \delta_2 \boldsymbol{\Psi}_a + \delta_1 E_a \delta_1 \boldsymbol{\Psi}_a + \delta_2 E_a \boldsymbol{\Psi}_a$$

Come prima moltiplichiamo a sinistra per $\boldsymbol{\Psi}_a$, risfruttiamo l'hermitianità di H_0 e ricaviamo l'espressione per la correzione al secondo ordine dei livelli energetici:

$$(\boldsymbol{\Psi}_a, H_0 \delta_2 \boldsymbol{\Psi}_a) + (\boldsymbol{\Psi}_a, (\delta_1 H) \delta_1 \boldsymbol{\Psi}_a) + (\boldsymbol{\Psi}_a, (\delta_2 H) \boldsymbol{\Psi}_a) = (\boldsymbol{\Psi}_a, E_a \delta_2 \boldsymbol{\Psi}_a) + (\boldsymbol{\Psi}_a, \delta_1 E_a \delta_1 \boldsymbol{\Psi}_a) + (\boldsymbol{\Psi}_a, \delta_2 E_a \boldsymbol{\Psi}$$
$$\delta_2 E_a = (\boldsymbol{\Psi}_a, (\delta_1 H) \delta_1 \boldsymbol{\Psi}_a) + (\boldsymbol{\Psi}_a, (\delta_2 H) \boldsymbol{\Psi}_a)$$

Notiamo che, rispetto al primo ordine, è presente, oltre al valore aspettato della perturbazione al secondo ordine $< \delta_2 H >_{\boldsymbol{\Psi}_a}$ un ulteriore termine, dovuto dall'effetto della perturbazione al primo ordine sulla prima correzione agli stati. Ricordando l'espressione della correzione $\delta_1 \boldsymbol{\Psi}_a$ trovata al primo ordine possiamo riscrivere per esteso la seconda correzione ai livello energetici:

$$\delta_2 E_a = \sum_{b \neq a} \frac{(\boldsymbol{\Psi}_b, (\delta_1 H) \boldsymbol{\Psi}_a)(\boldsymbol{\Psi}_a, (\delta_1 H) \boldsymbol{\Psi}_b)}{E_a - E_b} + (\boldsymbol{\Psi}_a, (\delta_2 H) \boldsymbol{\Psi}_a) =$$
$$= \sum_{b \neq a} \frac{|(\boldsymbol{\Psi}_b, (\delta_1 H) \boldsymbol{\Psi}_a)|^2}{E_a - E_b} + (\boldsymbol{\Psi}_a, (\delta_2 H) \boldsymbol{\Psi}_a)$$

Al secondo ordine si genera un fenomeno noto come *repulsione dei livelli*; consideriamo ad esempio un sistema composto solo di due stati e due livelli energetici non degeneri; la correzione totale ai livelli energetici sarà la somma della correzione al primo ordine più quella al secondo ordine, ovvero:

$$\delta E_a = (\mathbf{\Psi}_a, (\delta_1 H)\mathbf{\Psi}_a) + \frac{|(\mathbf{\Psi}_a, (\delta_1 H)\mathbf{\Psi}_b)|^2}{E_a - E_b} + (\mathbf{\Psi}_a, (\delta_2 H)\mathbf{\Psi}_a)$$
$$\delta E_b = (\mathbf{\Psi}_b, (\delta_1 H)\mathbf{\Psi}_b) + \frac{|(\mathbf{\Psi}_b, (\delta_1 H)\mathbf{\Psi}_a)|^2}{E_b - E_a} + (\mathbf{\Psi}_b, (\delta_2 H)\mathbf{\Psi}_b)$$

Supposto sia in origine $E_a > E_b$, osserviamo che $\delta_2 E_a$ è positivo, mentre $\delta_2 E_b$ è negativo, ovvero *i livelli si allontanano*.

Ovviamente l'espressione trovata per la correzione al secondo ordine dei livelli energetici non va bene se è presente degenerazione energetica; possiamo riscrivere $\delta_1 \mathbf{\Psi}_a$ espandendo sulla base degli stati non degeneri come fatto prima, ma stavolta sfruttando anche la regola di completezza, ovvero:

$$\delta_1 \mathbf{\Psi}_a = \sum_{c:E_c \neq E_a} \frac{(\mathbf{\Psi}_a, (\delta_1 H)\mathbf{\Psi}_c)}{E_a - E_c} + \sum_{b:E_b = E_a} \mathbf{\Psi}_b (\mathbf{\Psi}_b, (\delta_1 H)\mathbf{\Psi}_a)$$

Possiamo sostituire questa espressione nel calcolo di $\delta_2 E_a$, ottenendo:

$$\delta_2 E_a = (\mathbf{\Psi}_a, (\delta_2 H)\mathbf{\Psi}_a) + \sum_{c:E_c \neq E_a} \frac{|(\mathbf{\Psi}_a, (\delta_1 H)\mathbf{\Psi}_c)|^2}{E_a - E_c} + \sum_{b:E_b = E_a} (\mathbf{\Psi}_a, (\delta_1 H)\mathbf{\Psi}_b)(\mathbf{\Psi}_b, \delta_1 \mathbf{\Psi}_a)$$

Osserviamo a questo punto che, se $b = a$, il termine $(\mathbf{\Psi}_b, \delta_1 \mathbf{\Psi}_a)$ è nullo, mentre se $b \neq a$ è nullo il termine $(\mathbf{\Psi}_a, (\delta_1 H)\mathbf{\Psi}_b)$. In sintesi l'ultimo termine è nullo in ogni caso, quindi l'espressione della correzione al secondo ordine dei livelli energetici nel caso degenere è identica al caso non degenere:

$$\delta_2 E_a = (\mathbf{\Psi}_a, (\delta_2 H)\mathbf{\Psi}_a) + \sum_{c:E_c \neq E_a} \frac{|(\mathbf{\Psi}_a, (\delta_1 H)\mathbf{\Psi}_c)|^2}{E_a - E_c}$$

1 Fonti per testo e immagini; autori; licenze

1.1 Testo

- **Corso:Meccanica Quantistica/Teoria delle perturbazioni/Teoria delle perturbazioni al secondo ordine** *Fonte:* https://it.wikitolearn.org/Corso%3AMeccanica_Quantistica/Teoria_delle_perturbazioni/Teoria_delle_perturbazioni_al_secondo_ordine?oldid=52563 *Contributori:* Mapelli Dario, Dan e Bernardo

1.2 Immagini

1.3 Licenza dell'opera